13. Über Bimethyl- und Biäthylprotokatechusäure.

Von **Rudolf Kölle.**

In einer früheren Notiz berichtete Dr. Malin, dass er sich mit der Darstellung der genannten Säuren beschäftige. Er wurde jedoch kurze Zeit darauf seinen Arbeiten durch den Tod entrissen. An seine Versuche anknüpfend, habe ich die Untersuchung fortgesetzt und zu diesem Zwecke die freien Säuren, einige Salze derselben sowie ihre Destillationsproducte dargestellt und untersucht.

Bimethylprotokatechusäure.

Zu ihrer Darstellung wurde Protokatechusäure, die aus Nelkenöl durch Behandeln mit Kalihydrat erzeugt worden war, verwendet.

1 Grm. Protokatechusäure, 4 Grm. Jodmethyl und 1 Grm. Kalihydrat wurden mit Methylalkohol als Lösungsmittel in zugeschmolzenen Röhren beiläufig 3 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden dieselben geöffnet, der Inhalt in ein Becherglas geschüttet, und durch Filtration von dem sich dabei ausscheidenden Jodkalium getrennt. Das Filtrat zeigt eine braune Färbung. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft. Man erhält dabei eine klare Flüssigkeit, die auf der Oberfläche und am Boden des Gefässes eine braune Masse ausscheidet. Das Ganze wurde mit verdünnter Natronlauge gekocht und nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert, wobei die freie Säure sich sogleich in grossen Flocken ausscheidet und zu Boden sinkt. Sie wurde in Äther gelöst, und blieb nach dem Verdunsten desselben in schwach gefärbten krystallinischen Krusten zurück. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle wurde sie gereinigt. Sie stellt feine, glänzend weisse Nadeln dar, die mit Eisenchlorid die charakteristische Farbenreaction der Proto-

katechusäure nicht mehr zeigen, und auch kein Krystallwasser enthalten. Sie ist eine einbasische Säure und treibt Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus.

Die Ausbeute bei der Gewinnung ist gering. Ich erhielt im günstigsten Falle ungefähr 3 Grm. reiner Bimethylprotokatechusäure aus 10 Grm. Protokatechusäure. Ihre Analyse entspricht der Formel

$$C_9H_{10}O_4 = C_6H_3 \begin{cases} COOH \\ OCH_3 \\ OCH_3. \end{cases}$$

0·3830 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen 0·8359 Grm. Kohlensäure und 0·2005 Grm. Wasser.

	$C_9H_{10}O_4$	Gefunden
C..	59·34	59·50
H..	5·49	5·82.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 170—171°

Von den Salzen wurde das Baryt-, Silber- und Natronsalz dargestellt und untersucht.

Das Barytsalz erhält man leicht durch Sättigen der heissen Säure-Lösung mit kohlensaurem Baryt. Vom Ueberschuss an kohlensaurem Baryt filtrirt, wird die klare Lösung der Krystallisation überlassen. Man erhält so feine, weisse Krystallnadeln, die mitunter die Länge von 1/2 Zoll erreichen, und an der Basis büschelförmig vereinigt sind. Sie sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, nicht in Alkohol und Äther. Lufttrocken enthält das Salz 6 Moleküle Krystallwasser, das bei 150° entweicht. Es entspricht der Formel

$$C_{18}H_{18}O_8Ba + 6H_2O$$

0·6210 Grm. Substanz verloren bei 150° getrocknet 0·1102 Grm. Wasser und hinterliessen beim Glühen mit Schwelelsäure 0·2409 Grm. schwefelsauren Baryt.

	$2(C_9H_9O_4)Ba + 6H_2O$	Gefunden
H_2O..	17·78	17·72
	$2(C_9H_9O_4)Ba$	
Ba.	27·46	27·74.

Das Silbersalz. Wurde erhalten durch Wechselzersetzung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber. Es bildet sich dabei rasch eine gelatinöse Masse, die bald in weissen Flocken sich zu Boden senkt, welche in kurzer Zeit eine rothbraune, später aber schwarze Färbung annehmen, selbst wenn man die ganze Operation im Dunkeln vornimmt. Das Salz ist wasserfrei. Nach der Analyse kommt ihm die Formel zu

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\\COOAg.\end{matrix}\right.$$

0·3100 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·1164 Grm. metallisches Silber.

	$C_9H_9O_4Ag$	Gefunden
Ag....	37·37	37·56.

Das Natronsalz. Erhalten durch Behandeln der freien Säure mit Natriumhydroxyd, stellt warzenförmig vereinigte weisse Aggregate dar, die unter dem Mikroskop deutliche Krystallisation zeigen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei 110° getrocknet verliert es sein Krystallwasser. Lufttrocken entspricht es der Formel

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\\COONa\end{matrix}\right. +2H_2O.$$

0·3330 Grm. Substanz ergaben einen Wassergehalt von 0·0493 Grm. und hinterliessen nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0·1003 Grm. schwefelsaures Natron.

	$C_9H_9O_4Na+2H_2O$	Gefunden
H_2O....	15·00	14·80.

	$C_9H_9O_4Na$	Gefunden
Na.	11·27	11·45.

Das Cadmiumsalz rein und krystallisirt darzustellen, gelang nicht. Ich erhielt stets eine syrupartige Masse, die dann später gummiartig eintrocknete und, unter dem Mikroskop betrachtet, auch nicht die geringste Spur von Krystallisation zeigte.

Destillationsproduct. Der Theorie nach soll man bei der Destillation der freien Säure mit Kalk unter Austritt von Kohlen-

säure einen mit dem Kreosol oder Veratrol isomeren oder identischen Körper erhalten.

Beim genannten Vorgehen bekam ich eine bräunliche ölige Flüssigkeit, die in Wasser zu Boden sank. Nach wiederholtem Reinigen destillirte endlich ein sehr hellgelb gefärbtes Öl von angenehm vanilleartigem Geruch über, dessen Siedepunkt zwischen 210—215° lag. Die alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Farbenreaction. Nach der Analyse besitzt es die Formel

$$C_8H_{10}O_2$$

0·3574 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen 0·9074 Grm. Kohlensäure und 0·2323 Grm. Wasser.

	$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases}$	Gefunden
C.	69·57	69·25
H....	7·25	7·22.

Der Körper reducirt Silberlösung, gibt aber mit Ammoniak keine krystallinische Verbindung. Er ist daher mit dem Kreosol oder Veratrol nicht identisch, sondern nur isomer. Die Ausbeute an diesem Bimethylbrenzkatechin ist sehr gering. Ich erhielt ungefähr 5 Percent des Öles von der angewendeten Menge Bimethylprotokatechusäure.

Verreibt man die freie Säure mit überschüssigem Brom, erwärmt darauf im Wasserbade und nimmt in heissem Wasser auf, so löst sich ein Theil des gebildeten Bromproductes, ein anderer bleibt als zähe Masse unlöslich zurück. Letztere löst sich zwar in Alkohol, kann aber daraus nicht krystallinisch erhalten werden. Das aus Wasser erhaltene Product zeigt unter dem Mikroskope die Form von feinen Nadeln. Eine Brombestimmung ergab Zahlen, die annähernd der einfach gebromten Säure entsprechen.

	$C_6H_2\begin{cases}Br\\COOH\\OCH_3\\OCH_3\end{cases}$	Gefunden
Br.	30·8	31·9.

Der Körper enthält also noch etwas zweifach gebromte Substanz. Eine Trennung konnte der geringen verfügbaren Menge wegen nicht vorgenommen werden.

Biäthylprotokatechusäure.

Die Darstellung dieser Säure geschieht ganz analog der vorigen durch Erhitzen von 1 Grm. Protokatechusäure, 4 Grm. Jodäthyl, und 1 Grm. Kalihydrat mit Äthylalkohol in zugeschmolzenen Röhren, Trennen durch Filtration vom ausgeschiedenen Jodkalium, Abdampfen des Alkohols, Kochen mit verdünnter Natronlauge, Fällen mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther und Abdestilliren desselben.

Durch Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde sie gereinigt. Sie bildet gleichfalls glänzende weisse Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt bei 149° liegt.

Auch sie enthält kein Krystallwasser und gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

Sie entspricht der Formel

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$$

0·3401 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0·7821 Grm. Kohlensäure und 0·2089 Grm. Wasser.

	$C_{11}H_{14}O_4$	Gefunden
C....	62·86	62·42
H..	6·66	6·82.

Von den Salzen wurde das Baryt-, Silber- und Kalisalz untersucht.

Das Barytsalz erhielt ich durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt. Es stellt büschelförmig vereinigte Nadeln dar, die eine sehr schwachgelbe Färbung zeigten. Das Salz krystallisirt mit 3 Molekülen Krystallwasser nach der Formel:

	$2(C_{11}H_{13}O_4)Ba+3H_2O$	Gefunden
H_2O....	16·28	16·03
	$2(C_{11}H_{13}O_4)Ba$	
Ba...	24·68	24·80.

Das Silbersalz bietet bei seiner Darstellung eine ähnliche Erscheinung wie das der Bimethylprotokatechusäure. Ich erhielt

es durch Wechselzersetzung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber.

Die anfangs gelatinöse Masse scheidet bald weisse sich rasch dunkelfärbende Flocken aus, die gut ausgewaschen und lufttrocken kein Krystallwasser enthalten. Es entspricht der Formel

$$C_6H_2\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\COOAg\end{cases}$$

0·2009 Grm. trockene Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0·0692 Grm. metallisches Silber.

	$C_{11}H_{13}O_4Ag$	Gefunden
Ag.	34·07	34·41.

Das Kalisalz, auf analoge Weise wie das Natronsalz der vorigen Säure erhalten, bildet weisse unter dem Mikroskope betrachtet, Eisblumen ähnliche Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Die Krystallwasserbestimmung entspricht nur annähernd, da die Substanz an der Luft nicht vollkommen trocken zu erhalten ist.

Sie kommt am nächsten der Formel

$$2(C_{11}H_{13}O_4K)+H_2O$$

0·7412 Grm. bei 120° getrockneter Substanz hinterliessen nach dem Glühen mit Schwefelsäure behandelt 0·2529 Grm. schwefelsaures Kali.

	$C_{11}H_{13}O_4K$	Gefunden
K..	15·72	15·77.

Das Destillationsproduct der freien Säure mit Kalk liefert ein im Wasser zu Boden sinkendes Öl, das nach öfterem Überdestilliren eine hellgelbe Farbe annahm. Sein Geruch ist angenehm vanilleartig. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Der Siedepunkt konnte der geringen Menge wegen nicht genau bestimmt werden, denn die Ausbeute ist noch schlechter, als die der entsprechenden Methylverbindung. Seiner Entstehung nach muss es wohl Biäthylbrenzkatechin sein. Die Zahlen, welche die Analyse desselben gab, stimmten jedoch nicht genau mit der für die Formel berechneten zusammen.

Das Öl selbst wird nach einiger Zeit beim Stehen an der Luft fest und zeigt dann eine mit freiem Auge leicht sichtbare, deutlich krystallinische Structur. Wird die freie Säure mit Brom behandelt, so verlauft die Reaction wie bei der vorigen. Auch hier bleibt eine gewisse Menge einer schmierigen Substanz vom Wasser ungelöst, die auch aus Alkohol nur als brauner Syrup erhalten werden kann. Der aus Wasser erhaltene umkrystallisirte Theil zeigt unter den Mikroskop verwachsene Nadeln. Er besteht seiner Analyse nach aus einem Gemenge von Mono- und Dibromdiäthyl-Protokatechusäure.
